

M.H

PCT/JP 99/04124

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

4

30.07.99

REC'D 17 SEP 1999

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 8 年 7 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 2 1 7 4 3 3 号

出 願 人
Applicant (s):

ホーヤ株式会社

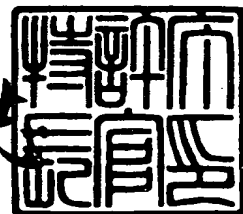
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1 9 9 9 年 8 月 1 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

山 建 志



出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 5 7 9 9 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 H0Y0536

【提出日】 平成10年 7月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/30

【発明の名称】 フォトマスクブランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法

【請求項の数】 16

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 三井 勝

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 山形 晴彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

 【氏名】 牛田 正男

【特許出願人】

 【識別番号】 000113263

 【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100091362

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100090136

 【氏名又は名称】 油井 透

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105256

【氏名又は名称】 清野 仁

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 013675

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003227

【包括委任状番号】 9721306

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトマスクブランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フォトリソグラフィ工程で露光の原版として使用されるフォトマスクの製造用のフォトマスクブランクにおいて、 $3 \sim 7 \text{ nm}$ の結晶粒径の炭化クロムを含む薄膜を有することを特徴とするフォトマスクブランク。

【請求項 2】 前記薄膜が、ヘリウムを含む混合ガス雰囲気中で形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載のフォトマスクブランク。

【請求項 3】 前記薄膜が、透明基板上に設けられた遮光膜上に設けられていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフォトマスクブランク。

【請求項 4】 前記薄膜の膜厚が $250 \sim 1400$ オングストロームであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフォトマスクブランク。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフォトマスクブランクにエッチングを施すことによりパターンニングしたことを特徴とするフォトマスク。

【請求項 6】 真空チャンバ内にスパッタターゲットを配置し、反応性スパッタ法により透明基板上に薄膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、

前記薄膜を、ヘリウムを含有する混合ガス雰囲気中にて形成することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 7】 真空チャンバ内にスパッタターゲットを配置し、反応性スパッタ法により透明基板上に薄膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、

混合ガス雰囲気中にて堆積速度を 6 nm/秒 以下として形成することを特徴とするフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 8】 前記薄膜の堆積速度が $2 \text{ nm/秒} \sim 6 \text{ nm/秒}$ であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 9】 前記薄膜の結晶粒径が $3 \sim 7 \text{ nm}$ になるように混合ガス中に占めるヘリウムガスの流量を制御して薄膜を成膜することを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 10】 前記混合ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が 30 体積 % 以上であることを特徴とする請求項 6～9 のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 11】 前記混合ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が 30～90 体積 % であることを特徴とする請求項 10 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 12】 前記混合ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が 40～65 体積 % であることを特徴とする請求項 11 記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 13】 前記薄膜がクロムを主成分とすることを特徴とする請求項 6～12 のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 14】 前記薄膜が炭化クロム膜を含む薄膜であることを特徴とする請求項 6～13 のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 15】 前記薄膜が反射防止膜を含む薄膜であることを特徴とする請求項 7～13 のいずれかに記載のフォトマスクブランクの製造方法。

【請求項 16】 請求項 7～15 のいずれかに記載のフォトマスクブランクを材料とし、前記フォトマスクブランクにおける前記薄膜を選択的に除去してマスクパターンを形成することを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路装置等の製造プロセスにおける微細加工の際に、フォトリソグラフィ法の原版として使用されるフォトマスクの製造用のフォトマスクブランク、該フォトマスクブランクより製造されたフォトマスク、及び、それらを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、半導体集積回路装置を製造する際に配線その他の領域の形成プロセスにおいてフォトリソグラフィ技術が適用されている。フォトリソグラフィ工程において

露光の原版として使用されるフォトマスクブランクとしては、透明基板上にクロム（Cr）の遮光膜を形成した基本構成、あるいは、露光光による遮光膜表面での反射を防止するために、更に酸化窒素クロム（CrON）膜などの反射防止膜を積層させた複数層構造を有するフォトマスクブランクが知られている。

【0003】

このようなフォトマスクブランクを製造する場合、スパッタターゲットが配置された真空チャンバ内に透明基板を導入し、反応性スパッタ法により透明基板上に遮光膜を成膜する方法が採られている。このような成膜方法において、フォトマスクブランクの生産性を上げるために、スパッタ電力をあげて成膜を行うことが考えられる。しかし、スパッタ電力を上げると、成膜速度すなわち堆積速度は速くなるものの、ターゲット中に不純物が存在していた場合、成膜後の薄膜中におけるパーティクルの発生頻度が増加し、歩留まりが低下する可能性がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、高歩留まりによる生産性向上を目的として、成膜速度すなわち堆積速度を下げるために、スパッタ電力を下げるということを本発明者は検討した。しかし、単にスパッタ条件として、パワーを下げる点のみに着目することと、以下のような問題点が新たに発生することが明らかになった。

【0005】

すなわち、フォトマスクブランクを構成する薄膜の成膜速度をそれぞれ遅くすると、概して、透明基板上に堆積する膜の結晶粒が大きくなり、それに伴い、結晶粒同士が引っ張り合うために極度の膜応力が発生することが判明した。膜応力発生のメカニズムについては定かではないが、膜の堆積速度に起因しているとも想定される。そして、特に、クロム系の薄膜により構成されるフォトマスクブランク、例えば、3層構造を有するCrN/CrC/CrONのような構成を有するフォトマスクブランクの場合、最も膜厚の大きいCrCにおいて、この問題が深刻化することが明らかとなった。

【0006】

一連の製造工程を経て製造された、前述したような膜応力を有する薄膜を含ん

でなるフォトマスクブランク、並びに、それをパターニングして得られたフォトマスクにおいては、引っ張り応力が発生してしまい、基板そりが発生している。したがって、このようなフォトマスクブランクからフォトマスクを作成すると、パターニング精度が設計通りにならず、不良品を生産してしまうおそれがある。すなわち、半導体集積回路装置の製造においては、配線設計が重要であって、このようなフォトマスクを使用して半導体ウェハ等にパターンを転写すると、設計通りのパターンが半導体ウェハ上に形成されず、回路の動作不良の原因となるため、このようなフォトマスクは使用できずに不良品になってしまう。

【0007】

そこで、本願発明者は、前述したような低パワーでのスパッタ法による成膜条件下で形成される薄膜における膜応力の問題を回避できるフォトマスクブランクの製造方法について検討した。

【0008】

フォトマスクブランクを構成する薄膜の膜質は、スパッタ電力の条件を除き、以下のスパッタ条件に基づいて決定されるものであって、それぞれのパラメーターについて本願発明者は検討および実験を行った。

【0009】

まず、スパッタに使用されるガス圧について検討を行った。このとき、スパッタ条件としてガス圧のみに着目し、他のパラメーターを一定値に設定して、実験及び検討を行った。

【0010】

図7にガス圧と、膜応力に起因した基板反りの変化量との関係を示す特性図を示す。この特性図によれば、ガス圧が低い方が変化量が少なく、ガス圧が高い方が変化量が大きくなるとが明らかである。つまり、この検討結果によれば、ガス圧を高くすると、堆積速度が低くなり過ぎて好ましくなく、さらに、ガス圧を低くすると、特に膜厚は変化しないが、応力による膜質低下が避けられないということが判明した。

【0011】

次に、混合ガスを構成するガスの種類について検討を行った。スパッタ条件と

して、パワー、ガス圧は変化させず、ガス成分のみに着目した場合に、他のパラメーターを一定値に設定して、実験及び検討を行った。

【0012】

スパッタに使用される混合ガスとしては、反応性ガスと不活性ガスとが混合されて用いられている。本発明者は、まず反応性ガスに着目し、例えば窒素(N)原子を採用してスパッタを行ったが、その結果、異常放電によるパーティクルが発生することがわかった。よって、反応性ガスN原子を導入する際には、導入量に限界があるので、混合ガスの成分を適量化させる必要があることが判明した。例えば、膜質を制御するNガスについて着目し、反射防止膜としてのCrON膜の膜厚を薄く形成するために、一酸化窒素(NO)ガスの導入量を減らしたが、このことによって、CrON膜中におけるN原子の低下による膜応力が発生した。一方、前記CrON膜形成時に、逆に、一酸化窒素(NO)ガスの導入量を増加させ過ぎることで、N原子の影響によりスパッタ時に異常放電が発生し、前述したパーティクルの問題で膜質が悪化してしまうという問題が生じた。したがって、反応性ガスとしてN原子を最適化するとしても、導入量と膜質との関係において、最適なスパッタ条件を作り出すのは困難であることが判明した。

【0013】

このように、膜応力については成膜条件としての各パラメーター、すなわち、ガス圧、ガス流量比およびスパッタ電力等を変化させて成膜した場合、成膜された膜の光学特性の変化、または、膜質の変化等、光学特性および膜質の両特性を制御することは非常に困難であった。したがって、スパッタにおけるパワーを下げるという条件の下で前述の混合ガスを構成するガスの種類として、制御性の良好な不活性ガスを探索することで、前記目的を達成することを試みた。

【0014】

本発明は、前述した問題点に鑑みてなされたもので、混合ガスの構成を変更させることで、低膜応力の薄膜を有し、膜質が良好で、且つ、高歩留まりで量産可能なフォトマスクブランク、フォトマスク、及びそれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 の発明のフォトマスクブランクは、フォトリソグラフィ工程で露光の原版として使用されるフォトマスクを製造するためのものであって、3～7 nm の結晶粒径の炭化クロムを含む薄膜を有することを特徴とする。

【0016】

請求項 2 の発明のフォトマスクブランクは、請求項 1 において、前記薄膜が、ヘリウムを含む混合ガス雰囲気中で形成されたものであることを特徴とする。

【0017】

請求項 3 の発明のフォトマスクブランクは、請求項 1 または 2 において、前記薄膜が、透明基板上に設けられた遮光膜上に設けられていることを特徴とする。

【0018】

請求項 4 の発明のフォトマスクブランクは、請求項 1～3 のいずれかにおいて、前記薄膜の膜厚が 250～1400 オングストロームであることを特徴とする。

【0019】

請求項 5 の発明のフォトマスクは、請求項 1～4 のいずれかに記載のフォトマスクブランクにエッチングを施すことによりパターンニングしたことを特徴とする。

【0020】

請求項 6 の発明のフォトマスクブランクの製造方法は、真空チャンバ内にスパッタターゲットを配置し、反応性スパッタ法により透明基板上に薄膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、前記薄膜を、ヘリウムを含有する混合ガス雰囲気中にて形成することを特徴とする。

【0021】

請求項 7 の発明のフォトマスクブランクの製造方法は、真空チャンバ内にスパッタターゲットを配置し、反応性スパッタ法により透明基板上に薄膜を形成するフォトマスクブランクの製造方法において、混合ガス雰囲気中にて堆積速度を 6 nm/秒以下として形成することを特徴とする。

【0022】

請求項8の発明のフォトマスクブランクの製造方法は、請求項6または7において、前記薄膜の堆積速度が2 nm/秒～6 nm/秒であることを特徴とする。

【0023】

請求項9の発明のフォトマスクブランクの製造方法は、請求項6～8のいずれかにおいて、前記薄膜の結晶粒径が3～7 nmになるように混合ガス中に占めるヘリウムガスの流量を制御して薄膜を成膜することを特徴とする。

【0024】

請求項10の発明のフォトマスクブランクの製造方法は、請求項6～9のいずれかにおいて、前記混合ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が30体積%以上であることを特徴とする。

【0025】

請求項11の発明のフォトマスクブランクの製造方法は、請求項10において、前記混合ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が30～90体積%であることを特徴とする。

【0026】

請求項12の発明のフォトマスクブランクの製造方法は、請求項11において、前記混合ガス中に占めるヘリウムガスの含有量が40～65体積%であることを特徴とする。

【0027】

請求項13の発明のフォトマスクブランクの製造方法は、請求項6～12のいずれかにおいて、前記薄膜がクロムを主成分とすることを特徴とする。

【0028】

請求項14の発明のフォトマスクブランクの製造方法は、請求項6～13のいずれかにおいて、前記薄膜が炭化クロム膜を含む薄膜であることを特徴とする。

【0029】

請求項15の発明のフォトマスクブランクの製造方法は、請求項7～13のいずれかにおいて、前記薄膜が反射防止膜を含む薄膜であることを特徴とする。

【0030】

請求項16の発明のフォトマスクの製造方法は、請求項7～15のいずれかに記載のフォトマスクブランクを材料とし、前記フォトマスクブランクにおける前記薄膜を選択的に除去してマスクパターンを形成することを特徴とする。

【0031】

【発明の実施の形態】

(実施の形態1)

図1は実施の形態1に係るフォトマスクブランク、図2はフォトマスクのそれぞれの構成を示す模擬的断面図である。

【0032】

図1に示す本実施の形態に係るフォトマスクブランク1では、透明基板2として、両主表面及び端面が精密研磨された5インチ×5インチ×0.09インチの石英ガラス基板を用いている。そして、前記透明基板2上に、第1遮光膜3としての窒化クロムCrN〔N：20原子%（以下、at%という）、膜厚：150オングストローム〕、第2遮光膜4としての炭化クロムCrC膜（C：6at%、膜厚：600オングストローム）、反射防止膜5としての酸化窒化クロムCrON膜（膜厚：250オングストローム）が形成されている。

【0033】

ここで、上述したように反射防止膜5としては、例えば、CrON膜が使用される。反射防止膜5における表面反射率は、反射防止膜5中に含まれる酸素と窒素の含有量によって決まり、膜厚を適宜調査することによって制御する。なお、一般に表面反射率を制御する上で、露光光の波長付近で膜厚に対する反射率依存性が少なくなるように組成が選択される。

【0034】

そして、図2に示すフォトマスク11は、図1のフォトマスクブランク1をエッチングすることにより形成されるものである。

【0035】

次に、フォトマスクブランク1の製造上の特徴と、それによるフォトマスクブランクとしての効果について説明する。

図3は実施の形態1における本発明のフォトマスクブランク、図4は実施の形態1における本発明のフォトマスクの、それぞれの製造方法を説明するための模式的断面図である。

【0036】

ここでは、石英基板の主表面予備側面を精密研磨して得た、5インチ×5インチ×0.09インチの透明基板2を使用すると共に、クロムターゲットを用い、アルゴンと窒素の混合ガス雰囲気中（Ar：80体積%、N₂：20体積%、圧力：0.3パスカル）で反応性スパッタリングにより、図3（a）に示すように、第1遮光膜3として、膜厚150オングストロームのCrN膜を形成した。得られたCrN膜における窒素の含有量は20at%であった。

【0037】

ここで、前記透明基板1としては、石英以外に、蛍石、各種ガラス（例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、アルミノボロシリケートガラス等）等が用いられる。

【0038】

ついで、図3（b）に示すように、クロムターゲットを用い、アルゴン、メタン及びヘリウムによりなる混合ガス雰囲気（Ar：30体積%、CH₄：10体積%、He：60体積%、圧力0.3パスカル）中で、反応性スパッタリングにより、第2遮光膜4として、膜厚600オングストロームのCrC膜を形成した。なお、前記フォトマスクブランクにおけるCrC膜中の炭素含有量を測定したところ、6at%であり、エッチングレートは0.3nm/秒（以下secと記す）であった。

【0039】

本発明のフォトマスクブランクの製造方法は、不活性ガスとしてのヘリウムを混合ガスの一種として含ませることにより、上記問題点を解決するものである。ここで、図3（b）では、Heの混合ガスにおける含有量を60体積%にした例について示したが、前記混合ガスにおけるそれぞれのガスの混合の割合については、実験結果に基づき後に詳述する。

【0040】

さらに、前記CrC膜上に、クロムターゲットを用い、アルゴンと一酸化窒素の混合ガス雰囲気（Ar：80体積%、NO：20体積%、圧力：0.3パスカル）中で反応性スパッタリングにより、図3（c）に示すように、反射防止膜5として、膜厚250オングストロームのCrON膜を、CrC膜形成と連続的に形成し、超音波洗浄を行ってフォトマスクブランク1を得た。

【0041】

そして、図4（a）に示すように、前記反射防止膜5としてのCrON膜上にレジスト6を塗布し、パターン露光及び現象により、レジストパターンを図4（b）に示すように形成した。なお、CrONは、反射防止機能を有するだけでなく、酸化防止機能をも有するものであり、それゆえに、耐久性が良く、フォトマスクブランクとしての良好な特性を示す。よって、後の工程で使用するレジストとの密着性が良好となり、前記パターニングに際して、安定した高精度のパターニングが実施される。ここで、最終的に得られたCrN/CrC/CrON膜のシート抵抗値を測定したところ、 $25\Omega^2$ 以下であり、良好な導電性が得られた。これは、電子露光の際に、CrON膜とレジストとの間に電荷の蓄積がないことに起因しているものと考えられる。

【0042】

次に、前述したパターニングの後に、硝酸第2セリウムアンモニウム165gと濃度70%の過塩素酸42mlに純水を加えて1000mlとしたエッチング液を温度19℃～20℃に保持し、このエッチング液によってウエットエッチングを施して、前記レジストパターンをマスクとしてCrON膜を図4（c）に示すようにパターニングした。

【0043】

このウエットエッチングにて、CrON膜のパターニング、CrC膜のパターニング、CrN膜のパターニングが連続して行われ、酸素プラズマや硫酸を用いて通常の方法で前記レジストを剥離した後、図4（d）に示すように、所望パターンを有するフォトマスク11を得た。

【0044】

ここで、本発明で使用する混合ガス中のヘリウムHeの含有量について説明する。まず、CrN膜の形成時には、膜成分として窒素が混在しているため、膜厚も薄いので混合ガス中の反応性ガスである窒素を制御することで、前述のように良質な薄膜が得られた。そして、CrC膜については、混合ガス中において反応性ガスとしてArを含有するだけでなく、Heを60体積%含有する混合ガスを用いた。

【0045】

図5に混合ガス中のHe含有量と、応力に起因した基板反りの変化量との関係を示す特性図を示す。スパッタの制御性確保のためにHeを増加させると、放電が不安定になり、変化量が大きくなり過ぎてしまうので、混合ガス中のHeの含有量は、90体積%程度にとどめる必要がある。また、混合ガス中の含有量を60～65体積%程度にすると、膜厚、ガス圧の関係上最も高品質の膜質が得られた。この時の薄膜の堆積速度は約4nm/secであり、且つ膜応力は0であった。

【0046】

さらに、混合ガス中のHeの含有量を40体積%程度にしても、スパッタパワーを調整することにより、良好な膜を得ることができた。また、混合ガス中のHeの含有量を30体積%程度にすると、膜応力は測定されたが、基板反りについては、フォトマスクブランクおよびこれを使用して作成したフォトマスクとしては良品の範囲内であった。

【0047】

なお、混合ガス中のHe以外のガス成分については、エッチングレートを考慮した上で、膜質に応じて、含有量を調整することが望ましい。

【0048】

また、特性図には示さないが、スパッタパワーをさらに低下させ、薄膜の堆積速度を約2nm/secに設定してフォトマスクブランクを作成したが、問題となるような膜応力は発生せず、フォトマスクブランクおよびこれを使用して作成したフォトマスクとしては良品の範囲内であった。逆にスパッタパワーを高くし

て、薄膜の堆積速度を約6nm/secに設定してフォトマスクブランクを作成した場合も、特に薄膜内に問題となるようなパーティクルは認められず、フォトマスクブランクおよびこれを使用して作成したフォトマスクとしては良品の範囲内であった。

【0049】

本実施の形態1に示されるフォトマスクブランク及びフォトマスクの製造方法によれば、炭化クロム層を形成する際のスパッタリングにおいて、混合ガスとしてヘリウムを使用することによって、CrC膜及びCrON膜を形成している粒子の径が3～7nmのように小さくなり、膜応力のない良好な薄膜が得られる。このメカニズムについては定かではないが、CrC結晶が微細化しているもののアモルファスにはなっておらず、Cr粒子の結合により関与しないヘリウム(He)原子が入り込むことによって、Cr結晶の膜の成長を妨げながらCrC膜およびCrON膜が成膜していくものではないかと想定される。

【0050】

次に、従来問題点であった膜応力について、得られたフォトマスクブランクについて検討した。このようにして作成されたフォトマスクブランクの膜応力を市販の装置を使用して測定したところ、それぞれ波長365nmにおいて、光学濃度3.0、反射率12%であった。また、すべての膜において、膜欠陥もなく、膜質が良好であった。

【0051】

このように、少なくともCrC膜およびCrON膜を形成する際に、雰囲気ガス中にHeガスを導入することにより、膜応力を抑えることができると共に、ターゲットからの不純物の悪影響を受けることなく、高歩留まりを確保しつつ、膜質が良好なフォトマスクブランクを得ることができた。また、CrC膜の膜厚を約250～1100オングストローム程度、CrON膜の膜厚を約200～300オングストローム程度で形成しても、特に膜応力は発生せず、良好なフォトマスクブランク及びこれを使用したフォトマスクを得ることができた。また、CrC膜、CrON膜の形成時には、Heを真空チャンバに残存した状態で、CrN、CrC、CrONを連続的に形成することも可能であり、この場合は、さらに

良好な膜質を有するフォトマスクブランクが得られた。

【0052】

(実施の形態2)

実施の形態1では、特にスパッタ装置については限定せず、一般的なスパッタ装置に適用可能な反応性スパッタ法による成膜を例として説明した。つまり、例えば、真空チャンバ内にスパッタリングターゲットを配置し、反応性スパッタ法によって、バッチ式に、各反応室内で1種類ずつの膜を成膜していくという方法について、実施の形態1は適用可能である。

【0053】

フォトマスクブランクの製造においては、生産性を向上するために、近年インライン型連続スパッタ装置が適用されるようになってきた。そこで、本発明のフォトマスクブランクの製造方法において、高歩留まりを実現しつつ、さらなる量産性向上を目的として、インライン型連続スパッタ装置を使用する場合が考えられる。実施の形態2においては、インライン型連続スパッタ装置を適用した場合について説明する。

【0054】

実施の形態2の方法としては、量産化に対応した成膜方法として有効なインライン型連続スパッタリング法に、実施の形態1の技術を適応した製造方法について説明する。すなわち、通常スパッタ装置と実施の形態2のインライン型連続スパッタリング装置との違いは、Arなどの不活性ガス雰囲気中に複数のターゲットを配置し、透明基板を連続的に所定の搬送速度でスパッタターゲット間に搬送しながら、透明基板上に複数の種類の膜を連続的に成膜することである。

【0055】

図6に、簡略化したインライン型連続スパッタリング装置の概略図を示す。インライン型連続スパッタリング装置は、パレットに搭載された数枚の透明基板上にそれぞれ連続して膜付けを行うもので、1つの真空チャンバ内において搬送が行われながら一連の膜付けが行われるものである。したがって、この場合、スパッタにおけるパワーは、すべての薄膜に対して同一に行われるため、すべての薄膜について良好な膜を得るために各パラメーターの設定が重要となる。

【0056】

この場合、インライン型連続スパッタリング法においては、基板の搬送速度と生産効率との関係が連鎖している。つまり、このようなスパッタ装置においては、基板の搬送速度を下げてスパッタを行った場合、堆積速度も下がる。ゆえに、実施の形態1と同様に、生産効率が落ちるだけでなく、膜応力が発生してしまうものの、実施の形態と比較すると、基板を把持するパレットと、パレットを搬送する搬送機構においてパーティクルが生じなくなる。

【0057】

両主表面及び端面が精密研磨された5インチ×5インチ×0.09インチの石英ガラスよりなる透明基板2を、基板ホルダ（パレット）に装着し、図6に示すインライン型連続スパッタリング装置に導入する。このインラインスパッタリング装置は、簡略化すると、図6に示すように導入チャンバ21、スパッタチャンバ（真空チャンバ）22、取り出しチャンバ23の3つの部屋で構成されている。これらの各部屋は仕切板でそれぞれ仕切られている。そして、パレットに搭載された透明基板2が、図の矢印の方向に沿って搬送される構成になっている。以下に各部屋の構成をパレットの搬送方向に沿って説明する。

【0058】

導入チャンバ21は、空気の排気を行い内部の環境を真空にする部屋である。次のスパッタチャンバ22においては、遮光膜として例えば第1遮光膜CrC、第2遮光膜CrC、反射防止膜として例えばCrONが成膜される。つまり、図3に示した成膜工程を実施する。スパッタチャンバ22内には、図示しないが、これら第1、第2遮光膜、及び反射防止膜を形成するためのCrによる複数のターゲットが設けられ、各ターゲット付近には雰囲気ガスを導入するための複数のバルブが設けられている。最後の取り出しチャンバ23は、導入チャンバ21と同様に、空気の排気を行い内部の環境を真空にするものである。

【0059】

以上のようなインライン型連続スパッタリング装置を用いてフォトマスクブランクを製造する場合は、まず、石英ガラス製の透明基板2が装着されたパレットを導入チャンバ21に導入する。そして、導入チャンバ21内を大気状態から真

空にし、次いでパレットをスパッタチャンバ22内に搬入する。

【0060】

このスパッタチャンバ22内においては、パレットに装着された透明基板2を25cm/minの速度で搬送し、第1のターゲットでは、第1のバルブによりArとN₂との混合ガス（Ar：80体積%、N₂：20体積%）を導入し、まず反応性スパッタリングにより膜厚150オングストロームの第1遮光膜3〔図3（a）参照〕としてのCrN膜を形成する。また、第2のターゲットでは、第2のバルブによりAr、CH₄及びHeとの混合ガス（Ar：30体積%、CH₄：10体積%、He：60体積%）を導入し、反応性スパッタリングにより膜厚600オングストロームの第2遮光膜4〔図3（b）参照〕としてのCrC膜を形成する。次に、第3のターゲットでは、第3のバルブによりArとNOとの混合ガス（Ar：80体積%、NO：20体積%）を導入し、反応性スパッタリングにより膜厚250オングストロームの反射防止膜5〔図3（c）参照〕としてのCrON膜を形成する。このように、連続して3層の膜を形成する。なお、成膜時のスパッタチャンバ22内の圧力は0.3パスカルとした。

【0061】

その後、パレットは真空排気された取り出しチャンバ23内に移送される。そして、スパッタチャンバ22と取り出しチャンバ23とを仕切板によって完全に仕切った後、取り出しチャンバ23を大気圧状態に戻す。これにより、成膜されたフォトマスクブランクが得られる。なお、スパッタチャンバ22へのパレットの導入は、導入チャンバ21がスパッタチャンバ22内の真空状態と同等になったときに次々と連続的行われ、常にスパッタチャンバ22内には複数のパレットが導入された状態となる。

【0062】

このようにして作製されたフォトマスクブランクの膜応力を市販の装置を使用して測定したところ、それぞれ波長365nmにおいて、光学濃度3.0、反射率12%であった。また、パレットからのパーティクルも発生せず、膜欠陥もなく、膜質が良好であった。

【0063】

このように、少なくとも炭化クロム膜CrCを形成する際、雰囲気ガス中にHeガスを導入することにより、膜応力を抑えることができると共に、連続的に形成されたCrON膜においても膜応力のない膜を得ることができた。そして、さらに、インライン型連続スパッタリング法の適応により量産性を維持しつつ、膜質が良好なフォトマスクブランクを得ることができた。

【0064】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、低い膜応力の薄膜を有し、膜質が良好で、高歩留まり且つ量産可能なフォトマスクブランク及びフォトマスクを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施形態のフォトマスクブランクの模擬断面図である。

【図2】

本発明の実施形態のフォトマスクの模擬断面図である。

【図3】

本発明の実施形態のフォトマスクブランクの製造工程(a)～(c)を順を追って示す図である。

【図4】

本発明の実施形態のフォトマスクの製造工程(a)～(c)を順を追って示す図である。

【図5】

本発明の製造方法を実施した場合のヘリウム含有量と基板そり(変化量)の関係を示す特性図である。

【図6】

本発明の製造方法を実施するインライン型連続スパッタリング装置の概略構成図である。

【図 7】

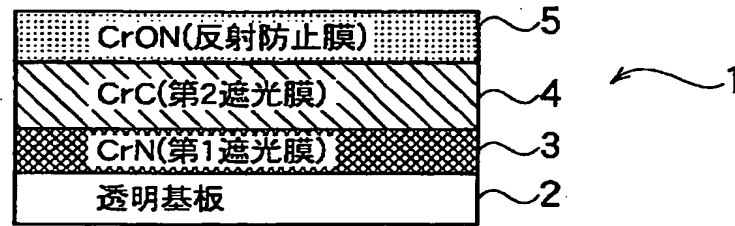
従来のガス圧と基板そり（変化量）の関係を示す特性図である。

【符号の説明】

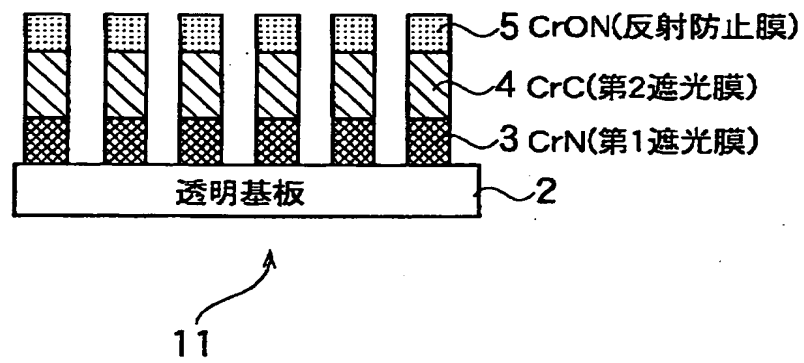
- 1 フォトマスクブランク
- 2 透明基板
- 3 第1遮光膜（CrN膜）
- 4 第2遮光膜（CrC膜）
- 5 反射防止膜（CrON膜）
- 6 レジスト
- 11 フォトマスク

【書類名】 図面

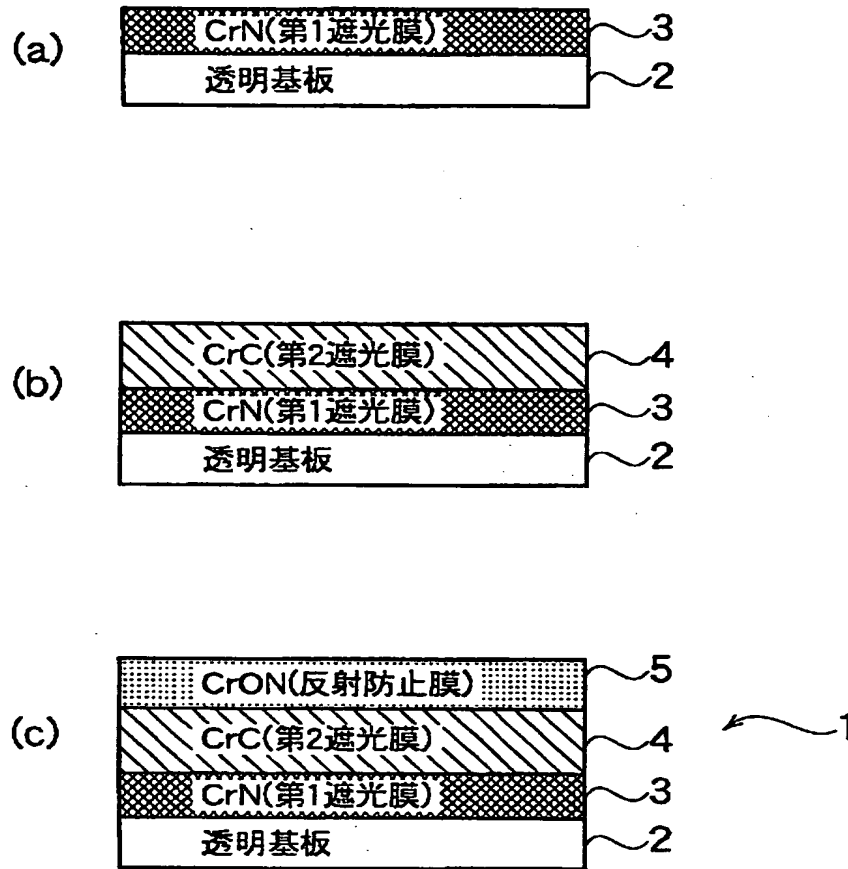
【図 1】



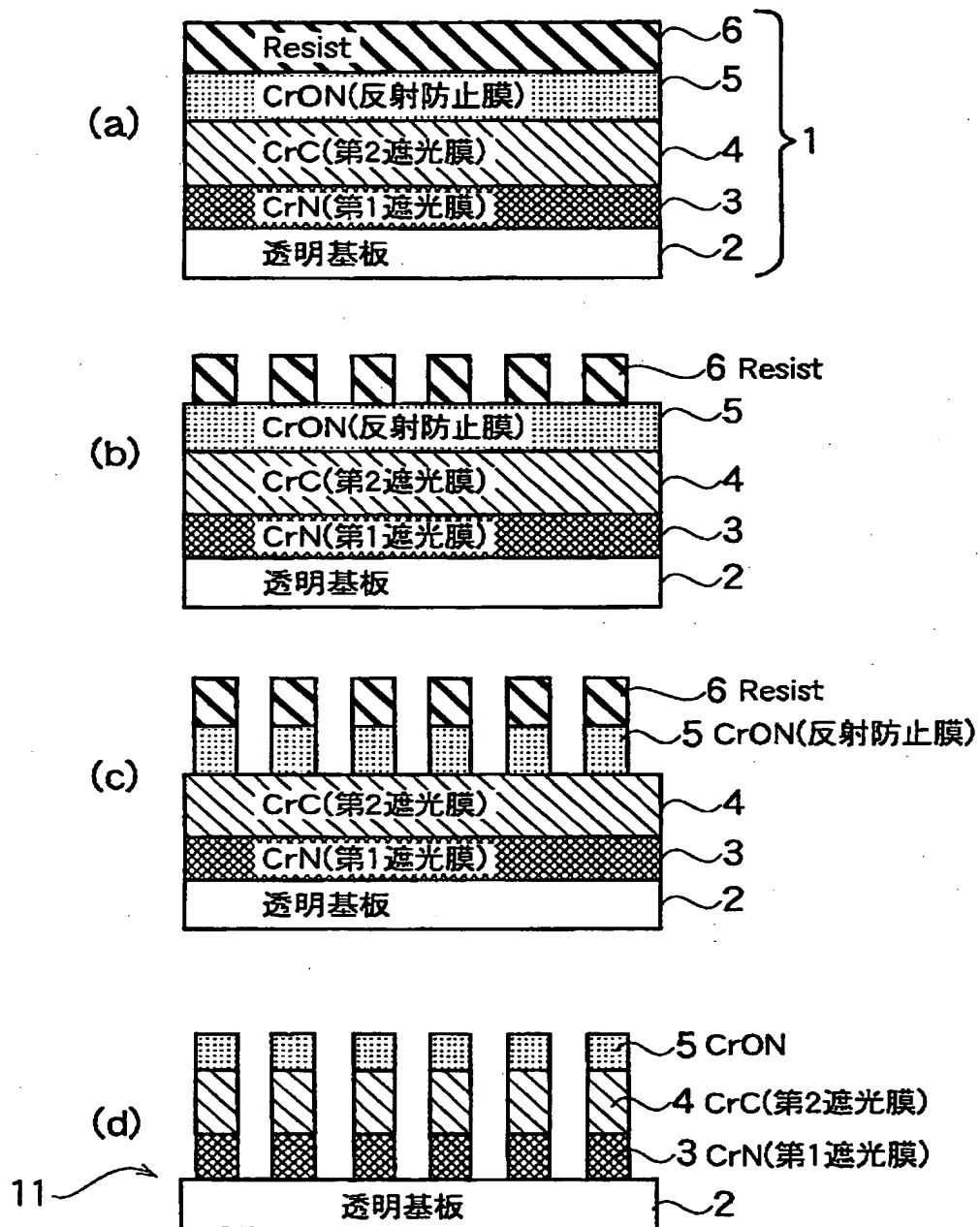
【図 2】



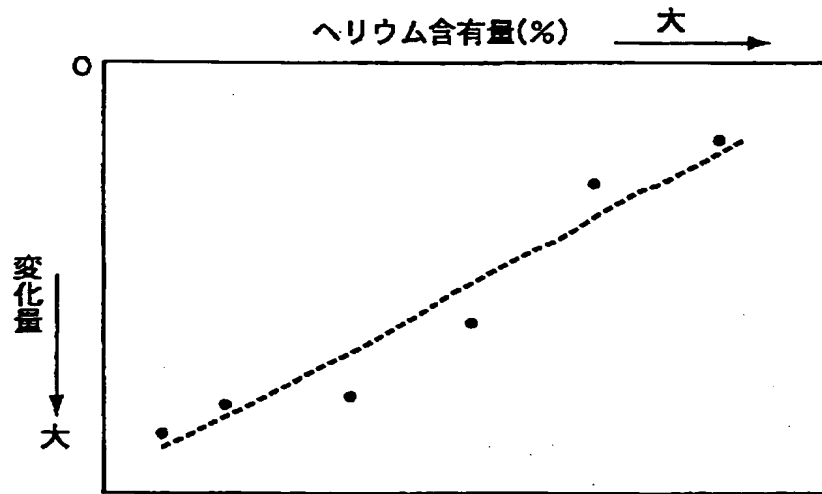
【图 3】



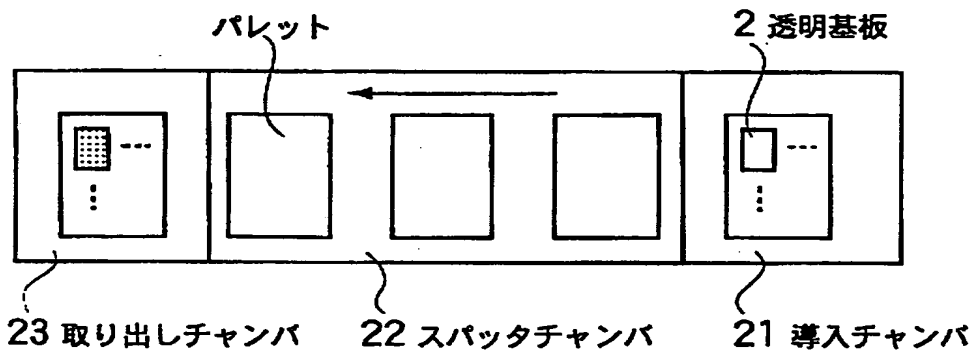
【图4】



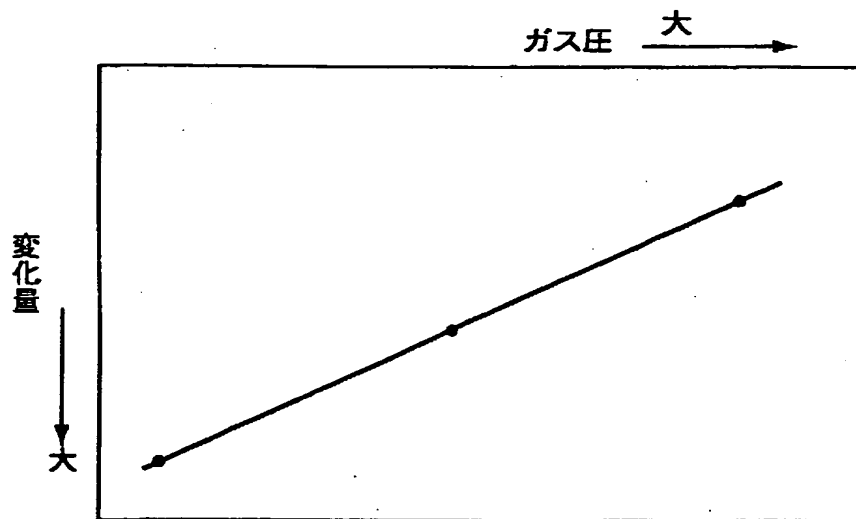
【図5】



【図6】



【図7】



特平 10-217433

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低膜応力の薄膜を有し、膜質が良好で、高歩留まり且つ量産可能なフォトマスクブランクを得る。

【解決手段】 真空チャンバ内にスパッタターゲットを配置し、反応性スパッタ法により透明基板 2 上に、CrN/CrC/CrON の 3 層構造の薄膜 3、4、5 を形成してフォトマスクブランク 1 を得るに当たり、前記薄膜をヘリウムを含有する混合ガス雰囲気中にて形成し、最も膜厚の大きい CrC 薄膜の結晶粒径が 3 ～ 7 nm になるように混合ガス中に占めるヘリウムガス流量を制御する。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000113263
【住所又は居所】 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100091362
【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋1丁目7番5号 池袋イースタ
ンビル5階 優和特許事務所
【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄
【選任した代理人】
【識別番号】 100090136
【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋1丁目7番5号 池袋イースタ
ンビル5階 優和特許事務所
【氏名又は名称】 油井 透
【選任した代理人】
【識別番号】 100105256
【住所又は居所】 東京都豊島区東池袋1丁目7番5号 池袋イースタ
ンビル5階 優和特許事務所
【氏名又は名称】 清野 仁

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000113263]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
氏 名 ホーヤ株式会社